

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-291241

(43)Date of publication of application : 11.11.1997

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

G02B 5/20

G02B 5/22

(21)Application number : 08-129377

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.1996

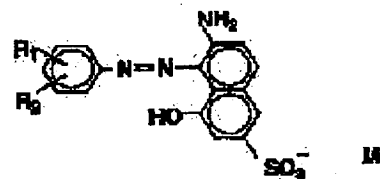
(72)Inventor : MATSUNAGA DAISAKU

(54) RED INK COMPOSITION FOR COLOR FILTER AND PRODUCTION OF COLOR FILTER WITH THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition high in the solubility of a dye, excellent in stability with time and not causing the clogging of ink jet printer heads by dissolving the specific red dye in an amide organic solvent aqueous solution.

SOLUTION: This red ink composition is produced by dissolving (B) a monoazo anionic red dye in (A) an amide solvent aqueous solution. The component A is an active hydrogen-free compound such as N-methylpyrrolidone and is contained in an amount of 5-30wt.%. The component B is preferably contained in a concentration of 1-10%, and is preferably a phenylazonaphthalene anionic red dye of the formula [R1 is H, a halogen, phenylsulfone, etc.; R2 is a halogen, trifluoromethyl, etc.; M- is a cation].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 9 1 2 4 1

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 11 月 11 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09D 11/00	PTE		C09D 11/00	PTE
G02B 5/20	101		G02B 5/20	101
5/22			5/22	

審査請求 未請求 請求項の数 14 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 1 2 9 3 7 7

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 4 月 26 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 4 0 8 6

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見 1 丁目 11 番 2 号

(72) 発明者 松永 代作

東京都港区芝浦 4 - 4 - 27

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用赤色インク組成物及びそれを用いるカラーフィルタの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 透明基板上に高染色性の感光性樹脂薄膜を形成し、該薄膜層にインクジェット法により染料液を選択的に噴射して所望の着色パターンを形成後湿式処理してカラーフィルタを得るのに適した、染着性が極めて高く安定性の優れたカラーフィルタ用赤色インク組成物の開発。

【解決手段】 アミド系有機溶剤水溶液中にモノアゾ系アニオン性赤色染料が溶解していることを特徴とするカラーフィルタ用インク組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】アミド系有機溶剤水溶液中にモノアゾ系アニオン性赤色染料が溶解していることを特徴とするカラーフィルタ用赤色インク組成物。

【請求項 2】アミド系有機溶剤が活性水素を有しない化合物である請求項 1 のカラーフィルタ用赤色インク組成物。

【請求項 3】活性水素を有しない化合物が N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルプロピオンアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N、N、N', N'-テトラメチル尿素である請求項 2 のカラーフィルタ用赤色インク組成物。

【請求項 4】活性水素を有しない化合物が N-メチルピロリドンである請求項 2 のカラーフィルタ用赤色インク組成物。

【請求項 5】アミド系有機溶剤の含有量が 5-30 重量 % である請求項 1 ないし 4 のいずれか一項のカラーフィルタ用赤色インク組成物。

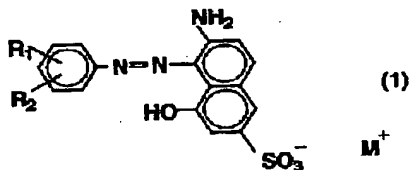
【請求項 6】インク組成物中にアミド系有機溶剤以外の有機溶剤を実質的に含まない請求項 1 ないし 5 のいずれか一項のカラーフィルタ用赤色インク組成物。

【請求項 7】インク組成物中のモノアゾ系アニオン性赤色染料の濃度が 1~10 % である請求項 1 ないし 6 のいずれか一項のカラーフィルタ用赤色インク組成物。

【請求項 8】モノアゾ系アニオン性赤色染料がフェニルアゾナフタレン系アニオン性赤色染料である請求項 1 ないし 7 のいずれか一項のカラーフィルタ用赤色インク組成物。

【請求項 9】フェニルアゾナフタレン系アニオン性赤色染料が一般式 (1)

【化 1】



(式 (1) 中、R₁ は水素原子、ハロゲン原子、フェニルスルホン基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基、スルホン酸基を表し、R₂ は水素原子、ハロゲン原子、トリフロロメチル基、アセチルアミノ基を表し、M⁺ はカチオンを表す。) で示される化合物である請求項 8 のカラーフィルタ用赤色インク組成物。

【請求項 10】アニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層を有する透明基板上にインクジェット法により、請求項 1 ないし 9 のいずれか一項のカラーフィルタ用赤色インク組成物を所定位置に噴射して所望の着色パターンを形成し、乾燥後水処理することを特徴とするカラーフィ

ルタの製造方法。

【請求項 11】アニオン性染料可染性ポリマーが 3 級アミノ基を有する樹脂である請求項 10 のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 12】透明基板上に形成されたアニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層が、液晶表示素子の画素の形状に対応する形にパターン化されている請求項 10 または 11 のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 13】透明基板上に形成されたアニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層が、液晶表示素子の画素の形状に対応する形にパターン化され、かつパターン間にブラックマトリックスが形成されている請求項 10 または 11 のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 14】水処理が 30~100℃、pH 3~7 の温水での処理である請求項 10 ないし 13 のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示デバイス、色分解デバイス、及びセンサー等に用いられる光学特性の優れたカラーフィルタの作製に用いるカラーフィルタ用インク組成物、それを用いてインクジェット方式で作製するカラーフィルタの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、液晶表示素子や固体撮像素子をカラー化するために、赤・緑・青、或は黄・マゼンタ・シアンの 3 原色カラーフィルタを組み合わせる方法がとられている。これらカラーフィルタを形成する方法としては幾つかあるが、最も基本的な方法はいわゆる染色法である。染色法によるカラーフィルタの製法は、基体となるガラスやシリコンウエハなどの表面にストライプ状あるいはモザイク状等（パターンという）の薄膜状の透明なカチオン性基を有する合成樹脂の皮膜またはゼラチン、カゼイン、グルー等の蛋白質系天然高分子物質の皮膜を設けて被着色皮膜とし、これを染料を用いて染色（着色）することを基本原理としている。染色法カラーフィルタの具体的な製造プロセスとしては次の 3 つの方式が知られている。

【0003】(1) 着色すべき皮膜を基体表面に設けた後、マスクを介して露光、現像して得られるパターンを染色して着色層を形成する。次いで非着色性の保護コート皮膜を全面に設け、この上に上記同様な操作により第 2 の着色すべき皮膜を設ける。以下、必要によって着色層を逐次積層形成させる。

【0004】(2) 着色すべき皮膜を基体表面に設けた後、マスクを介して露光、現像して得られるパターンを染色して着色層を形成した後、タンニン酸などで染料の固着兼防染処理を施す。同様な操作により第 2 の着色すべき皮膜を設ける。以下必要によって着色層を同一基体表面上に形成させる。

【0005】(3) 着色すべき皮膜(被着色皮膜)を基体表面に設ける。その上にポジレジストの層を設けた後、マスクを介して露光、現像してパターン状に露出した被着色皮膜を染色し、次いでポジレジスト層を剥離して着色部を形成する。ポジレジスト層を設ける以降の操作を繰り返し、同一被着色皮膜を複数の色に所望のパターン状に染め分ける。

【0006】上記のようなプロセスで製造されるカラーフィルタは、特殊なものを除き通常原色系3原色であるR(赤)、G(緑)、B(青)または補色系3原色であるY(黄)、M(マゼンタ)、C(シアン)、(Mは省略されることもある)に着色された着色層を有している。カラーフィルタに要求される最も重要な特性は光学特性であり、各着色層の分光特性が最終製品の価値を大きく支配することになる。

【0007】また、カラーフィルタを装着した液晶表示装置を製造する工程で遭遇する熱処理、例えば、透明電極層を設けるためのスパッタリング工程に対して、また最終製品として使用時に加えられる光に対して高度の耐性を有し、所定の光学特性が損なわれることがあってはならない。また当然のことながら適用される染料は水に対して良好な溶解性(溶解の速度と溶解度)を有し、酸性の染色浴中で長期間安定でなくてはならない。

【0008】更に、固着処理を必要とする工程を伴う場合には固着処理効果の優れることが要求される。ところで、ゼラチン、カゼイン、グルー等の蛋白質系高分子物質はカチオン性基を有しているため、水溶性のアニオン性染料によって染色(着色)される。またこれらに代えて光硬化型の合成樹脂基材を用いる場合には、樹脂成分中にカチオン性基を保持せしめることにより、蛋白質系天然高分子物質と同様に水溶性のアニオン性染料で染色されるようになる。

【0009】上記の様に染色法は極めて微細なカラーパターンを自由に形成できるという特徴を有しているが、染色する色の数に応じた回数フォトリソグラフィ工程、染色工程、洗浄・固着工程等の製造工程が多く複雑であり、製造中のゴミ付着等による歩留まり低下をおこす危険も多い。又、着色濃度は染色樹脂膜の膜厚にほぼ比例するため膜厚の変動が色むらとなって製品の品質を低下させる。染色の順序によっては他の色の汚染・脱離等による色むらがおこる場合もある。さらに、液晶表示素子メーカーからは、カラーフィルタ製造の工程数を減らし歩留まりを向上させてより安価に作る方法が強く要望されている。

【0010】最近、本発明者らは、透明基板上にアニオン性染料に対する染色性が非常に高い感光性樹脂薄膜を形成し、エネルギー線を照射して該薄膜を硬化させ、該硬化膜層にインクジェット法により染料液を所定位置に噴射して濃度や精度の高い所望の着色パターンを形成するカラーフィルタの製造方法の特開平7-77607に

開示している。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、透明基板上に高染色性の感光性樹脂薄膜を形成し、該薄膜層にインクジェット法により染料液を選択的に噴射して所望の着色パターンを形成後湿式処理してカラーフィルタを得るのに適した、染色性が極めて高く安定性の優れたカラーフィルタ用赤色インク組成物とそれを用いたカラーフィルタの製造方法を提供することにある。

【0012】

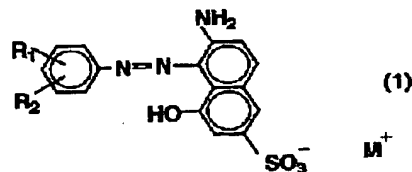
【課題を解決する為の手段】本発明者等は、かかる問題を解決するために種々検討した結果、本発明を完成した。即ち、本発明は、(1)アミド系有機溶剤水溶液中にモノアゾ系アニオン性赤色染料が溶解していることを特徴とするカラーフィルタ用赤色インク組成物、(2)アミド系有機溶剤が活性水素を有しない化合物である

(1)のカラーフィルタ用赤色インク組成物、(3)活性水素を有しない化合物がN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルプロピオンアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N,N',N'-テトラメチル尿素である(2)のカラーフィルタ用赤色インク組成物、(4)活性水素を有しない化合物がN-メチルピロリドンである(2)のカラーフィルタ用赤色インク組成物、

【0013】(5)アミド系有機溶剤の含有量が5-30重量%である(1)ないし(4)のカラーフィルタ用赤色インク組成物、(6)インク組成物中にアミド系有機溶剤以外の有機溶剤を実質的に含まない(1)ないし(5)のいずれか一項のカラーフィルタ用赤色インク組成物、(7)インク組成物中のモノアゾ系アニオン性赤色染料の濃度が1-10%である(1)ないし(6)のカラーフィルタ用赤色インク組成物、(8)モノアゾ系アニオン性赤色染料がフェニルアゾナフタレン系アニオン性赤色染料である(1)ないし(7)のカラーフィルタ用赤色インク組成物、(9)フェニルアゾナフタレン系アニオン性赤色染料が一般式(1)

【0014】

【化2】



【0015】(式(1)中、R1は水素原子、ハロゲン原子、フェニルスルホン基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基、スルホン酸基を表し、R2は水素原子、ハロゲン原子、トリフロロメチル基、アセチルアミ

ノ基を表し、M' はカチオンを表す。) で示される化合物である (8) のカラーフィルタ用赤色インク組成物、

(1 0) アニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層を有する透明基板上にインクジェット法により、(1) ないし (9) のカラーフィルタ用赤色インク組成物を所定位置に噴射して所望の着色パターンを形成し、乾燥後温水処理することを特徴とするカラーフィルタの製造方法、

(1 1) アニオン性染料可染性ポリマーが 3 級アミノ基を有する樹脂である (1 0) のカラーフィルタの製造方法、(1 2) 透明基板上に形成されたアニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層が、液晶表示素子の画素の形状に対応する形にパターン化されている (1 0) または

(1 1) のカラーフィルタの製造方法、(1 3) 透明基板上に形成されたアニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層が、液晶表示素子の画素の形状に対応する形にパターン化され、かつパターンの上にブラックマトリックスが形成されている (1 0) または (1 1) のカラーフィルタの製造方法、(1 4) 水処理が 3 0 ~ 1 0 0 °C、pH 3 ~ 7 の温水での処理である (1 0) ないし (1 3) のカラーフィルタの製造方法、に関する。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】本発明のカラーフィルタ用インク組成物はアミド系有機溶剤水溶液にモノアゾ系アニオン性赤色染料が溶解しているものである。アミド系有機溶剤としては、例えば N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジエチルホルムアミド、N - メチル-ε-カプロラクタム、1, 3 - ジメチル-2 - イミダゾリジノン、N , N , N' , N' - テトラメチル尿素等の活性水素を有しない化合物が染着性の点から好ましく、特に N - メチルピロリドンが好ましい。インク組成物中の上記アミド系有機溶剤の含有量は、好ましくは 3 ~ 4 0 重量%、より好ましくは 5 ~ 3 0 重量%である。又、水の含有量は、好ましくは 9 6 , 5 ~ 4 0 重量%、より好ましくは 9 2 ~ 6 0 重量%である。

【 0 0 1 7 】本発明で使用するモノアゾ系アニオン性赤色染料としては、例えばフェニルアゾナフタレン系アニオン性赤色染料があげられる。フェニルアゾナフタレン系アニオン性赤色染料としては、例えば上記一般式

(1) で示されるアニオン性赤色染料があげられる。上記一般式 (1) において、R₁ は水素原子、ハロゲン原子、フェニルスルホン基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基、スルホン酸基であり、R₂ は水素原子、ハロゲン原子、トリフロロメチル基、アセチルアミノ基であり、M' はカチオンである。ハロゲン原子として

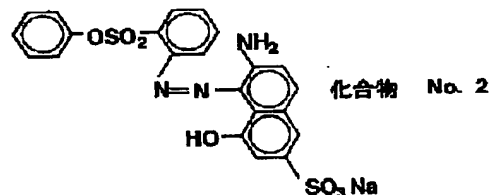
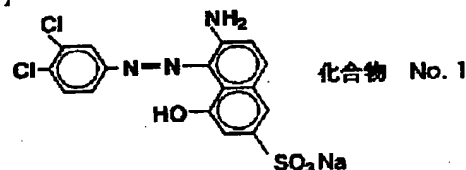
は、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子があげられる。スルホン酸エステル基としては、例えばスルホン酸フェニルエステル、スルホン酸トリルエステル等があげられる。M' のカチオンとしては、例えば Na⁺、K⁺、Li⁺等のアルカリ金属カチオンや 4 級アンモニウム基があげられる。4 級アンモニウム基としては、例えば NH₄⁺、NH₃⁺ C₂H₅⁺、OH⁺、NH₂⁺ (C₂H₅、OH)⁺、NH (C₂H₅、OH)⁺等のエタノールアミン系及び N (C₂H₅)₄⁺等があげられる。

- 10 【 0 0 1 8 】上記一般式 (1) において、R₁、R₂、M の好ましい組み合わせとしては、例えば M が Na⁺、R₁ が塩素原子、R₂ が塩素原子、R₁ の置換位置が 3 - 位、R₂ の置換位置が 4 - 位である、或いは M が Na⁺、R₁ がスルホン酸フェニルエステル基、R₂ が水素原子、R₁ の置換位置が 2 - 位である、或いは M が Na⁺、R₁ がスルホン酸基、R₂ がアセチルアミノ基、R₁ の置換位置が 2 - 位、R₂ の置換位置が 4 - 位である、或いは M が Na⁺、R₁ がフェニルスルホン基、R₂ が水素原子、R₁ の置換位置が 2 - 位である、或いは M が Na⁺、R₁ が N - エチル- N - フェニルスルホンアミド基、R₂ が水素原子、R₁ の置換位置が 2 - 位である、或いは M が Na⁺、R₁ が塩素原子、R₂ がトリフロロメチル基、R₁ の置換位置が 4 - 位、R₂ の置換位置が 2 - 位である、或いは M が Na⁺、R₁ がトリルスルホン基、R₂ が塩素原子、R₁ の置換位置が 2 - 位、R₂ の置換位置が 5 - 位であることが好ましい。

【 0 0 1 9 】上記一般式 (1) で示されるアニオン性赤色染料としては、例えば下記の化合物 No. 1 ~ 化合物 No. 7 等の化合物が挙げられる。アニオン性赤色染料は、例えば上記一般式 (1) で示される染料を単独或いは混合して調製される。

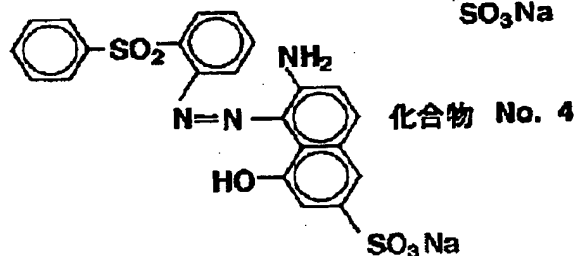
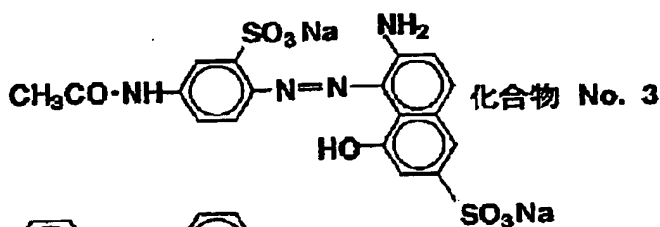
【 0 0 2 0 】

【化 3】



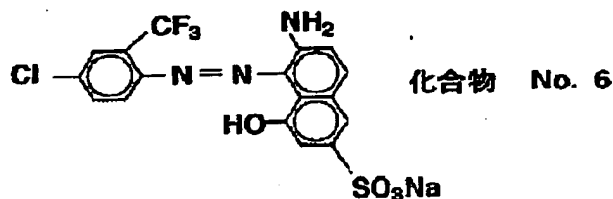
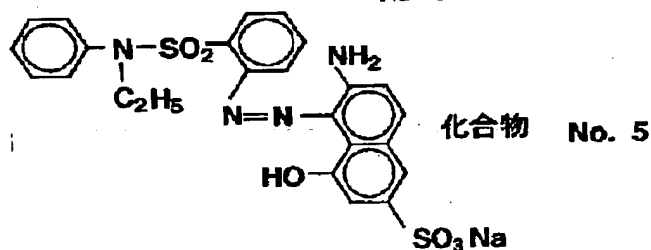
【 0 0 2 1 】

【化 4】



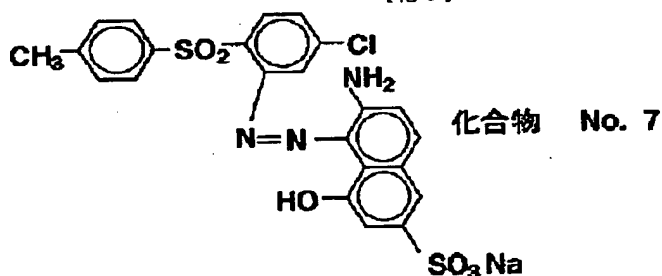
【化 5】

【 0 0 2 2 】



【化 6】

【 0 0 2 3 】



【 0 0 2 4 】 本発明のカラーフィルタ用インク組成物中の染料濃度は 0.5 ~ 20 重量% が良く、特に好ましいのは 3 ~ 10 重量% である。アニオン性染料は一般に塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩がこれらの色素合成時に混入してくる。更には一般の水中に含有されるカルシウムイオン、マグネシウムイオン等も微量ながら混入してくる。これらの無機成分は色素の溶解度及び貯蔵安定性を著しく悪くするばかりでなく、プリンターヘッドの閉塞・摩耗の原因ともなるので、出来るだけ除去することが望ましいが、実際上は規格を設定して管理しなければならない。その含有量は、モノアゾ系アニオン性赤色染料に対し少なくとも 1 重量% 以下にする必要があるが、好ましくは 0.5 重量% 以下、より好ましくは 0.1 重量% 以下である。又、本発明のカラーフィル

タ用インク組成物中には、染着性の点からアルコール系溶剤等のアミド系有機溶剤以外の有機溶剤、特に活性水素を有しないアミド系有機溶剤以外の有機溶剤を実質的に含まないことが好ましい。ここで実質的に含まないとは染着性が落ちる程度の量のアミド系有機溶剤以外の有機溶剤、特に活性水素を有しないアミド系有機溶剤以外の有機溶剤を含まないことである。

【 0 0 2 5 】 本発明のカラーフィルタ用インク組成物を製造するには、例えば次のようにすればよい。即ち、モノアゾ系アニオン性赤色染料をアミド系有機溶剤水溶液に溶解し、限外濾過法、逆浸透法、イオン交換法等の方法により無機塩類を除去した後、希釈または濃縮により所望の染料濃度とすることにより本発明のカラーフィルタ用インク組成物が得られる。本発明のインク組成物は

0. 5 ~ 2 0 重量%の染料分を含有することができ、実際上は 2 ~ 1 0 重量%が好ましい。なお、染料濃度を調製した後、ゴミ・異物・その他不純物を除去するためにセルロース系の濾過助剤を使って液濾過をし、次にメンブランフィルター（例えば孔径 1 μ m）で精密濾過をし、更に孔径 0. 4 5 μ m以下のメンブランフィルターで精密濾過をするのが好ましい。

【0026】前述したように調製された本発明のインク組成物は、種々の特性の中でも特に安定性、長期保存性に優れ、吐出オリフィスを目詰まりさせない等の点で特徴がある。尚、インク組成物の安定剤（ポリアクリル酸ソーダ、例えば日本化薬（株）製のカヤキレーター C - 1 0 0 0 等）や防菌・防カビ剤（例えば武田薬品（株）製のデルトップ等）を添加する場合は、精密濾過をする前の段階で添加するとよい。

【0027】本発明のカラーフィルタの製造方法を実施するには、例えば次のようにすればよい。即ち、アニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層を有する透明基板上にインクジェット法により、上記のカラーフィルタ用インク組成物を所定位置に噴射して所望の着色パターンを形成し、乾燥後、水処理すればよい。インクジェット法による染色（着色）は、1色毎でも多色同時でも良い。染色後に 7 0 ~ 1 8 0 $^{\circ}$ C のホットプレート又はオープンで 3 ~ 1 5 分間加熱乾燥処理を行う。その後所定の場所以外に付着したインクを除去する為と染色薄膜上にプリントされた染料を十分に発色させるため水処理をする。水処理は、固着処理剤含有水を利用する固着処理と固着処理剤を含有しない温水処理があげられる。温水処理は 3 0 ~ 1 0 0 $^{\circ}$ C、より好ましくは 6 0 ~ 8 0 $^{\circ}$ C で pH 3 ~ 7 の温水を使用する。この温水の pH 調整のためには有機酸、特に酢酸、プロピオン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸等の低級カルボン酸が好ましく使用される。但し、固着処理ではないので、この温水にはタンニンと吐酒石等の固着処理剤は含まれない。水処理方法としては、ディッピング或いはシャワー処理があげられるが、処理の簡便さから湯洗、即ち染色物を温水中で洗浄することが好ましい。本発明のインク組成物はこのような洗浄処理をしても染料の脱着が非常に少なく、染料の溶出を防止するための固着処理を必要としない事が特徴であり、本発明のカラーフィルタの製造方法を有利にしている。尚、タンニン酸と吐酒石水溶液中で固着処理を行ってもなんら支障はない。さらに、必要に応じカラーフィルタ層を保護する目的で、透明な保護層を染色薄膜上全面にコーティングする。

【0028】本発明で使用するアニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層を有する透明基板は次のようにして製造される。即ち、アニオン性染料可染性ポリマー及び感光性化合物を必須成分とするアニオン性染料可染性感光性樹脂をメチルセロソルブアセテート等の溶剤に溶解し、スピンコート法等の方法により該感光性樹脂液を透

明基板にコートし、乾燥後露光して該感光性樹脂を硬化させて感光性樹脂薄膜（アニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層）を得る。感光性樹脂薄膜の膜厚は 0. 2 ~ 5 μ m が好ましく、特に 0. 5 ~ 1. 5 μ m が好ましい。感光性樹脂薄膜は所定のパターンをマスクを介して露光しても良いし、パターンを設けず全面露光して硬化させても良い。パターンを設ける場合は、パターンの間隙にブラックマトリックスとして隔壁を作っても良い。染色薄膜は、マスクを介し露光して所定パターンを形成していても良いし、全面露光してパターンなしでも良い。

【0029】本発明に用いられる基板としては、無色透明な板であれば特に制限はなく、例えばガラス、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリエーテルスルホン等の板があげられる。その厚さは 0. 5 ~ 1. 5 mm 程度がよい。

【0030】本発明に用いられるアニオン性染料可染性ポリマーの架橋体はアニオン性染料可染性ポリマー及び感光性化合物を必須成分とするアニオン性染料可染性感光性樹脂を硬化させたものである。アニオン性染料可染性ポリマーは、アニオン性染料可染性モノマー、アニオン性染料可染性モノマー以外の親水性モノマー（以下単に「親水性モノマー」という）を必須成分とする。このアニオン性染料可染性ポリマーは従来公知の溶液重合法を用いる事により作成できる。

【0031】ここでアニオン性染料可染性モノマーは、例えば 3 級窒素又は 4 級窒素をその分子中に有するモノマーで、そのポリマーにアニオン性染料の染着能を付与する性質を有するものである。具体的には、例えば
(N, N-ジメチルアミノ) エチルアクリレート、
(N, N-ジメチルアミノ) エチルメタクリレート、
(N, N-ジエチルアミノ) エチルアクリレート、
(N, N-ジエチルアミノ) エチルメタクリレート、3-
(N, N-ジメチルアミノ) プロピルアクリレート、
3- (N, N-ジメチルアミノ) プロピルメタクリレート等の (N, N-ジ(C₁ ~ C₄) アルキルアミノ)
(C₁ ~ C₄) アルキル(メタ)アクリレート、3-
(N, N-ジメチルアミノ) プロピルアクリルアミド、
3- (N, N-ジメチルアミノ) プロピルメタクリルアミド等の (N, N-ジ(C₁ ~ C₄) アルキルアミノ)
(C₁ ~ C₄) アルキル(メタ)アクリルアミド、
(N, N-ジエチルアミノ) エチルビニルエーテル、4-
ビニルピリジン、ジアリールアミン、2-ヒドロキシ-
3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドが挙げられるが、安定性等の点から(メタ)アクリルアミド系のモノマーが好ましく、特にアニオン性染料の染着性を考慮すると、3級窒素を有するモノマー、例えば 3- (N, N-ジメチルアミノ) プロピルアクリルアミド、3- (N, N-ジメチル

ルアミノ) プロピルメタクリルアミド等の3級窒素有する(メタ)アクリルアミド系のモノマーが最も好ましい。これらのアニオン性染料可染性モノマーは単独で、又は2種以上混合して使用される。

【0032】又、親水性モノマーとしては、例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のヒドロキシ(C₁~C₄)アルキル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアミノアクリルアミド、メチルアミノアクリルアミド等の1つ又は2つの(C₁~C₄)アルキル基が結合してもよい(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらの親水性モノマーは単独で、又は2種以上混合して使用される。

【0033】これらのアニオン性染料可染性モノマーと親水性モノマーの配合割合は、アニオン性染料可染性モノマー25~85重量%、好ましくは30~80重量%、親水性モノマー15~75重量%、好ましくは20~70重量%が好ましい。

【0034】感光性化合物としては、例えばジアジドカルコン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウム、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸(ビス(メトキシエチル))アミド、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸(ビス(エトキシエチル))アミド等の4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸(モノ又はビス(C₁~C₄)アルコキシ(C₁~C₄)アルキル))アミド等のアジド化合物、従来公知の官能基を2つ以上有するアクリル化合物等が挙げられる。これらの感光性化合物は単独で、又は2種以上混合して使用される。感光性化合物としてアジド化合物を使用する場合は、アニオン性染料可染性ポリマーに対して2~15重量%程度用いるのが好ましく、特に3~8重量%程度用いるのが好ましい。

【0035】尚、上記アニオン性染料可染性モノマーと親水性モノマー以外の、(メタ)アクリロイル基を有する化合物をアニオン性染料可染性ポリマー100重量部に対して0.1~10重量部、特に0.5~6重量部程度添加すると、硬化速度が上昇して好ましい。(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えばスピログリコールジアクリレート〔3,9-ビス(2-アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン〕シクロヘキサジメチロールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオール

ールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ノボラック系エポキシアクリレート、ビスフェノールA系エポキシアクリレート、アルキレングリコールジエポキシアクリレート、グリシジルエステルアクリレート、ポリエステル系ジアクリレート、ビスフェノールA系ジアクリレート、ウレタン系ジアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等が挙げられる。

【0036】感光性化合物として、従来公知の官能基を2つ以上有するアクリル化合物を使用する場合は、アニオン性染料可染性ポリマーに対して10~40重量%程度用いるのが好ましく、特に15~35重量%程度用いるのが好ましい。この場合、光増感剤を併用してもよい。

【0037】アニオン性染料可染性モノマーと親水性モノマーの共重合体からなるアニオン性染料可染性ポリマーの光硬化物の強度が不十分な場合、該ポリマーを構成するモノマーとして疎水性モノマーを併用するとその強度を上げる事ができる。疎水性モノマーとしては、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、スチレン、p-メチルスチレン等が挙げられる。アニオン性染料可染性モノマー、親水性モノマー、疎水性モノマーの配合割合は、アニオン性染料可染性モノマー20~70重量%、好ましくは25~60重量%、親水性モノマー10~60重量%、好ましくは20~50重量%、疎水性モノマー10~50重量%、好ましくは20~40重量%である事が好ましい。又、このようにして作成されたアニオン性染料可染性ポリマーの分子量は、好ましくは5,000~200,000、更に好ましくは10,000~100,000程度がよい。

【0038】以上の組成より成る感光性樹脂組成物は、通常有機溶剤等により希釈されて使用される。有機溶剤として例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トソプロピルセロソルブ、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、メチルエチルケトン、メトキシイソプロピルグリコール等

が挙げられるが、塗布性等の点から、イソプロピルセロソルブやジエチレングリコールジメチルエーテルが好ましい。これらは単独で、又は2種以上混合して使用される。この感光性樹脂液中に占める有機溶剤の割合はこれらの樹脂液中に占める組成によって異なるので一概に規定できないが、樹脂液を基板表面に塗布可能な粘度となるようにすることが好ましい。尚、感光性化合物としてアジド化合物を使用する場合は、その分解や副反応を避けるため、感光性樹脂液中の水分含量は1重量%以下が好ましい。

参考例 アニオン性染料可染性感光性樹脂液の調製

3 - (N, N - ジメチルアミノ) プロピルアクリルアミド	3 8 部
2 - ヒドロキシエチルメタクリレート	1 5 部
ジメチルアミノアクリルアミド	1 0 部
ビニルピロリドン	7 部
メチルメタクリレート	8 部
メチルアクリレート	2 2 部

上記処方モノマーを公知の溶液重合法にて重合し、多量のイソプロピルエーテル中に投入しポリマー分を沈澱させた後このポリマー（平均分子量90,000）を取り出し水分含有量1重量%以下になるまで乾燥を行う。この乾燥ポリマー100部に4,4'-ジアジドカルコン2部、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸（ビス（エトキシエチル））アミド6部、シランカプラーKBM603（信越化学工業（株））2部、イソプロピルセロソルブ450部、ジエチレングリコールジメチルエーテル450部を混合溶解させて、水分含有量1重量%以下の感光性樹脂液を得る。

【0041】実施例1

アニオン性染料可染性モノマー、親水性モノマー及び疎水性モノマーを共重合して得られるアニオン性染料可染性ポリマー及びアジド化合物を溶媒に溶解させたアニオン性染料可染性感光性樹脂液であるCFR633DHP（日本化薬（株）製）100部とシランカップリング剤KBM603（信越化学工業（株）製）0.05部を混合する。これをスピコート法によりガラス基板上にコ

【0039】感光性樹脂組成物の具体例としては、特開昭62-194203に開示されている感光性樹脂組成物が好ましい。感光性樹脂液としては、例えばCFR633DHP、CFR633L1（いずれも日本化薬（株）製）等が挙げられる。アニオン性染料可染性ポリマーは3級アミノ基を有する樹脂が染色性や耐熱性の点で好ましい。

【0040】

【実施例】以下、参考例、実施例により本発明を更に具

10 体的に説明する。

ートし、110℃で3分間乾燥後、ベルトコンベア式UV照射機を通して、露光量150mJ/cm²で全面露光して硬化させる。こうして形成した被染色薄膜を有するガラス基板を、光学処法により精確に位置決めを行ってインクジェットプリンターにセットする。

【0042】次いで、No.1の化合物 5部、N-メチルピロリドン 20部、水 75部からなる混合物を加熱溶解し、0.2μmのメンブランフィルタを通して本発明の赤色インクを調製する。別に、下記No.10の青色色素化合物 5部、N-メチルピロリドン 20部、水 75部からなる混合物を加熱溶解し、0.2μmのメンブランフィルタを通して青色インクを調製する。更に、下記No.11の緑色色素化合物 5部、N-メチルピロリドン 20部、水 75部からなる混合物を加熱溶解し、0.2μmのメンブランフィルタを通して緑色インクを調製する。

【0043】

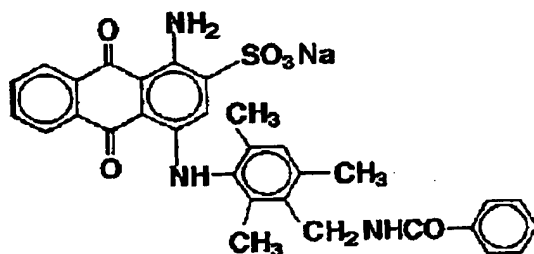
【化7】

20

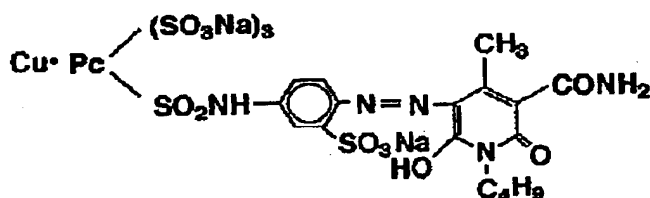
30

15

青色色素化合物 No.10



緑色色素化合物 No.11



【0044】上記の青色インクをインクジェットで噴射して、該被染色薄膜の青色に着色すべき部分に付着させる。次に、この染色薄膜に、上記の緑色インクをインクジェットで噴射して、該染色薄膜の緑色に着色すべき部分に付着させる。最後に、この染色薄膜に、上記の赤色インクをインクジェットで噴射して、該染色薄膜の赤色に着色すべき部分に付着させる。これを150℃に加熱したホットプレート上で10分間加熱乾燥する。次にプリントしたガラス基板を70℃、pH7の温水で5分間シャワー洗浄処理した後、130℃で10分間乾燥して約150μmのほぼ円形のパターンを有するR・G・B三色のカラーフィルタを得た。

【0045】実施例2

アニオン性染料可溶性モノマー、親水性モノマー及び疎水性モノマーを共重合させて得られるアニオン性染料可溶性ポリマー、アジド化合物及びアニオン性染料可溶性モノマーと親水性モノマー以外の、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を溶媒に溶解させたアニオン性染料可染性感光性樹脂液であるCFR633L1(日本化薬(株)製)100部とシランカップリング剤KBM603(信越化学工業(株)製)0.05部を混合する。これをスピンコート法により顔料分散レジスト製のブラックストライプを有するガラス基板上にコートし、110℃で3分間乾燥後ガラス面から全面露光して硬化させる。続いて2%テトラメチルハイドロオキサイド水溶液に浸漬して現像し、水洗後、150℃で20分間乾燥して、基板上にブラックストライプを有する高染色性樹脂膜を得る。このガラス基板を精確に位置決めを行ってインクジェットプリンターにセットする。

【0046】次いで、No.2の化合物5部、N-メチルピロリドン20部、水75部からなる混合物を

加熱溶解し、0.2μmのメンブランフィルタを通して本発明の赤色インクを調製する。別に、上記No.10の青色色素化合物5部、N-メチルピロリドン20部、水75部からなる混合物を加熱溶解し、0.2μmのメンブランフィルタを通して青色インクを調製する。更に、上記No.11の緑色色素化合物5部、N-メチルピロリドン20部、水75部からなる混合物を加熱溶解し、0.2μmのメンブランフィルタを通して緑色インクを調製する。

【0047】上記の青色インクをインクジェットプリンターで上記のガラス基板に噴射して、該被染色薄膜の青色に着色すべき部分に付着させる。次に、この染色薄膜に、上記の緑色インクをインクジェットプリンターで噴射して、該染色薄膜の緑色に着色すべき部分に付着させる。最後に、この染色薄膜に、上記の赤色インクをインクジェットプリンターで噴射して、該染色薄膜の赤色に着色すべき部分に付着させる。これを150℃に加熱したホットプレート上で10分間加熱乾燥する。次に酢酸0.2%を含む70℃、pH3の温水で5分間シャワー洗浄処理を行い、水洗し130℃で10分間乾燥してR・G・B三色のストライプ状カラーフィルタを得た。

【0048】実施例3

CFR633L1(日本化薬(株)製)100部とシランカップリング剤KBM603(信越化学工業(株)製)0.05部を混合する。これをガラス基板上にスピンナーで1.5μmの膜厚となるように回転塗布し、90℃で20分間乾燥後マスクを用いて露光し現像して線幅20μm、線間隔120μmのストライプパターンを形成する。こうして得られたストライプパターンを有する基板を精確に位置決めしてインクジェットプリンターにセットする。

【0049】次いで、PC Black 181P（日本化薬（株）製、カラーフィルタ用色素）6部、N-メチルピロリドン 20部、水 74部からなる混合物を加熱溶解し、0.2 μ mのメンブランフィルタを通して黒色インクを調製する。この黒色インクをインクジェットプリンターで噴射してストライプパターンを黒色に染色する。これを150℃で10分間乾燥し次いで水1リットルにタンニン3g、吐酒石1g、酢酸3gを含む溶液中に浸漬し固着処理を行い乾燥する。続いてこのブラックストライプを有する基板上にCFR 633L1を塗布し、実施例2と同様な操作を行いカラーフィルタを得る。

【0050】

【発明の効果】本発明のインク組成物は染料の溶解度が高く、経時安定性に優れインクジェットプリンターヘッ

ドの目詰まりを起こす事がない。このインク組成物は、本発明で使用する高染色性感光性樹脂薄膜に対して染料の親和性を高め色の滲みを非常に少なくする作用を有している。従って、精度の高い着色パターンを得ることができる。特に本発明のインク組成物と、アニオン染料可染性ポリマーとして3級アミノ基を有する樹脂を組み合わせると、固着処理をすることなく温水処理だけで濃度の高いカラーフィルタが得られる。本発明によれば、従来の染色のようなパターンニング及び染色固着処理を各3回行う必要がなく、工程は著しく簡素化される。又、従来のような現像工程・染色工程でのゴミ付着による歩留まり低下も非常に少なくなる。また、インクジェット法による染料液の噴射位置の制御は容易であり、精度も十分ユーザーニーズに答えられるものである。